

超音速ジェットを用いたピレンの  $S_1 \leftarrow S_0$  スペクトル(京都大院理<sup>1</sup> 分子研レーザーセンター<sup>2</sup>)○齋藤 智久<sup>1</sup>, 森 耕一<sup>1</sup>, 馬場 正昭<sup>1</sup>, 山中 孝弥<sup>2</sup>

**【序】**超音速ジェット中では分子が電子基底状態を保ち、かつ分子間の相互作用が消失して、分解能が高くノイズの少ないスペクトルを観測することが出来る。ピレンの励起状態の振動構造についてはこれまでも解析が行われているが、われわれは超音速ジェット分光法を用いて、より高い分解能でそれぞれの振電バンドについての回転構造まで含めて解析することでより詳細かつ信頼性の高い帰属を目指した。

加えて、ピレンはそのけい光寿命の長さから、これまでに分散けい光スペクトルの測定例があまりないが、我々は振動構造の解析には十分な分解能の分散けい光スペクトルを励起スペクトル中のいくつかの強度の強い振電バンドについて観測することに成功した。

**【実験】**高分解能けい光励起スペクトルの測定は、分子科学研究所分子制御レーザー開発研究センターに設置された共同利用の超音速ジェット分光システムで行なった。光源には、エキシマーレーザー（ラムダフィジックス LPX105）励起の色素レーザー（ラムダフィジックス LPD3002）を用いた。エネルギー分解能は  $0.1 \text{ cm}^{-1}$  である。試料は約  $100^\circ\text{C}$  に加熱して蒸気とし、Ar ガスと混入して高真空チャンバーの中中で噴出し、レーザー光と交差させる。分子からのけい光はレンズで集光して光電子増倍管で検出し、レーザー光の波長を連続掃引して励起スペクトルを観測した。

発光スペクトルの測定については、光源と試料の取り扱いは励起スペクトルと同様であるが、けい光検出にフォトンカウンティング法を導入した。レーザー波長を固定し、分光器で発光スペクトルを観測することをそれぞれの振電バンドについて繰り返した。

**【結果・考察】**ピレンのけい光励起スペクトルの強度の強いピークを観察すると、主に異なる二つの回転構造を見ることができる。B タイプの回転構造を持つピークは  $a_g$  対称性振動に帰属され、フランク-コンドン因子が値を持つという振動遷移の基本的な選択則を満たす。一方 A タイプの回転構造を持つピークは  $b_{2g}$  振動に帰属される。これは  $S_1-S_2$  間に振電相互作用が起こり、 $S_0 \leftarrow S_2$  の強い遷移強度が  $S_0 \leftarrow S_1$  に混ざった結果という解釈が可能である。

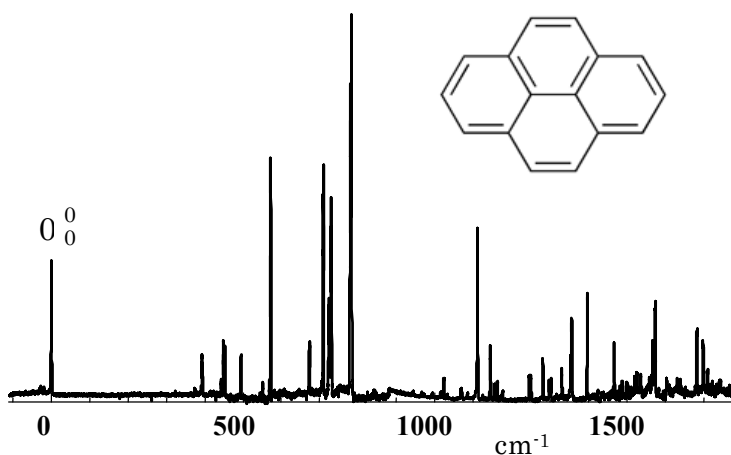


図1 ピレンのけい光励起スペクトル

このバンドタイプと振動数を手がかりに Gaussian 03 (RCIS6-31G)の計算結果から励起状態の振動の帰属を行うと、これまでに発表されているものよりもより信頼性のある結果が得られた。

また分散けい光スペクトルについてであるが、高波数励起になるほどにスペクトル全体にブロードな成分が乗って細かな振動構造が見られなくなる。これはピレンに分子内振動再分配(IVR)が起こっていることの直接的な証拠である。また基底状態の振動構造についての解析も進行中であるので励起状態の解析結果と合わせて発表を行う予定である。

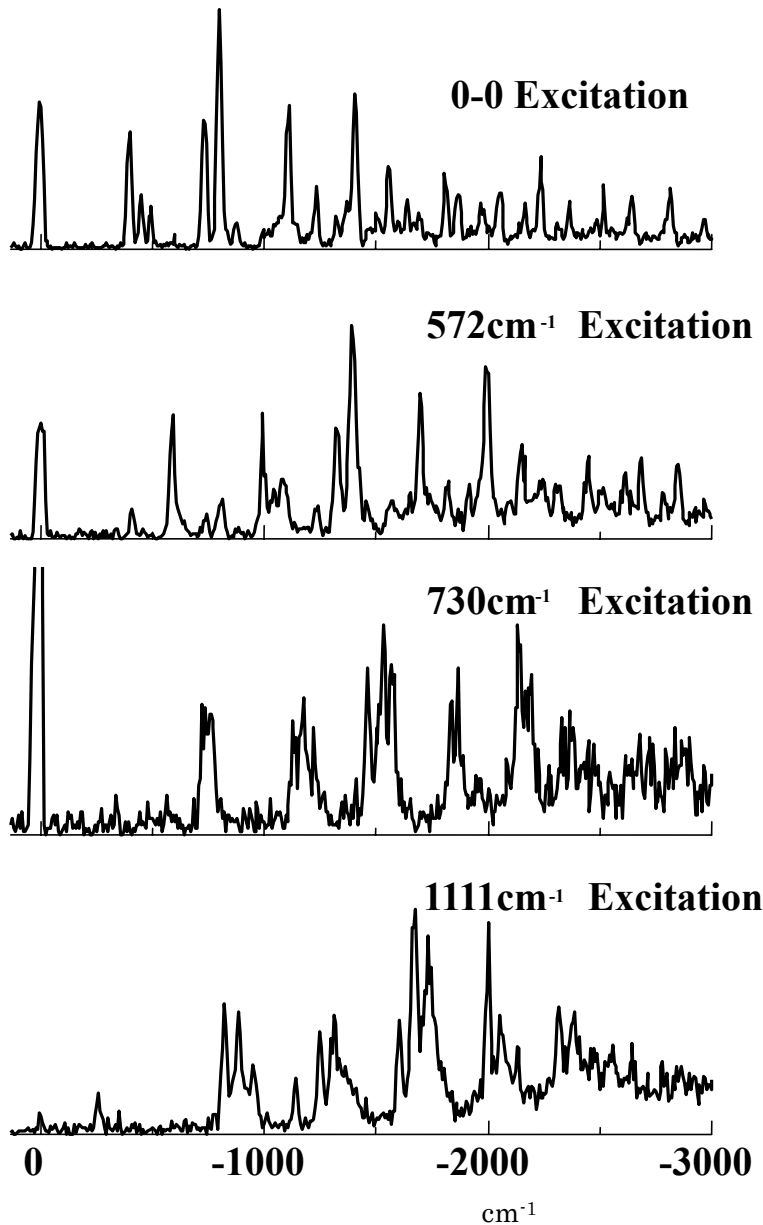


図 2 : ピレンの分散けい光スペクトル